

# 第一原理量子モンテカルロ法による原子・分子・クラスター系の高精度エネルギー計算

著者	本郷 研太
号	3430
発行年	2004
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/8702">http://hdl.handle.net/10097/8702</a>

氏名	ほん ごう けん た
授与学位	博士 (工学)
学位授与年月日	平成 17 年 3 月 25 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 4 条第 1 項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 材料物性学専攻
学位論文題目	第一原理量子モンテカルロ法による原子・分子・クラスター系の 高精度エネルギー計算
指導教員	東北大学教授 川添 良幸
論文審査委員	主査 東北大学教授 川添 良幸      東北大学教授 深道 和明 東北大学教授 粕谷 厚生

## 論文内容要旨

### 第 1 章 序論

近年のコンピュータの飛躍的な進展によって、多電子シュレーディンガー方程式を解いて物性値を算出し、その情報に基づいて材料設計を試みようとする第一原理計算が広く行われるようになった。代表的な第一原理計算手法は、分子軌道法に基づく量子化学的手法と密度汎関数理論に基づく手法である。前者は非常に高い精度で分子構造や電子状態を予測する事が可能であり、特に分子科学の分野で大きな成功を収めた。しかし、その計算コストは非常に大きく、現状では取り扱える系の大きさに限界がある。その為、巨大分子等の大規模系や結晶周期系等の多彩な物性を示す興味深い系に適用する事は難しい。一方、後者は計算コストの面で非常に優れており、また物性値に対する計算精度も金属や半導体の性質を十分に再現している。その為、現在では、材料設計を目指す第一原理計算手法としては、局所密度近似法に代表される密度汎関数理論に基づく手法が主流となっている。

最近では、材料科学が取り扱う物質の種類は多様化しており、金属酸化物、分子性結晶、生体分子やナノクラスター等の機能材料として活用する為の研究が盛んに行われるようになった。それに伴い、密度汎関数理論に基づく手法がこれらの系に適用されている。しかし、適用範囲が広がるに従って、その理論予測が定性的にも実験に反する例が多数報告される様になった。これは、元来取り扱いの難しい電子間相互作用の取り扱いが、密度汎関数理論における従来法の枠組みでは不十分である事を意味する。このような従来法の破綻が問題になるに至り、従来法の適用範囲を明らかにし、その限界を克服する為にも、電子間相互作用をより精密に扱い、その様相を明らかに出来る様な高精度計算の実現が望まれている。精度の点では、量子化学的手法もその候補に上るが、密度汎関数理論に基づく諸種法が本来対象としている様な固体周期系に対して用いる事が出来ないという致命的な欠点がある。そこで、最近、定量性と汎用性の両面で、最近有望視されつつある手法が第一原理量子モンテカルロ法である。特に本研究で主題とした拡散モンテカルロ法は、精密評価の難しい電子間相互作用に対して数値的厳密解を達成するような高精度手法として知られている。この手法の原理は、乱数を用いた確率シミュレーションという従来の第一原理計算とは全く異なる計算技法を用

いて実現される。その為、計算手法自体の開発・整備も十分でなく、ましてや材料設計への応用は殆ど行われていないのが現状である。世界的に見ても英米の数グループが材料設計への応用を目指して研究を始めたばかりであり、非常に萌芽的な課題である。

そこで、本研究では拡散モンテカルロ法の開発・整備・評価を行い、拡散モンテカルロ法を材料設計の汎用計算手法として役立てる為の研究基板を確立する事を目的とした。計算の精度と計算自体の妥当性を確認する為に、原子・分子等の比較的簡単な系を取り扱った（第 3 章）。さらに本研究では、本研究のような高精度計算を用いて、良く知られている基本的な事項についての再検証を行った。それは、水素分子の化学結合（第 4 章）とフント則の新解釈（第 5 章）についてであり、本研究の精密計算によって得られた新しい知見を述べた。そして、材料設計への応用を探る為に、現在ナノテクノロジーの分野で注目を集めているナノクラスターの計算を行った（第 6 章）。

## 第 2 章 第一原理計算手法の概観

本章では第一原理計算手法の枠組みを概観し、本研究で取り扱った第一原理量子モンテカルロ法について詳述した。まず、解くべき多電子系の基礎方程式を示し、第一原理計算で扱う問題の構造を明らかにした。その基礎方程式に対する異なるアプローチとして、現在広く用いられている量子化学的手法と密度汎関数理論の 2 つを概観した。これらの手法との対比の上に第一原理量子モンテカルロ法を導入し、第一原理計算の枠組みにおけるその位置付けを明示した。現在、多電子系の電子状態を計算する第一原理量子モンテカルロ法としては変分モンテカルロ法と拡散モンテカルロ法の 2 つの手法があるが、その中でも精度の高い拡散モンテカルロ法を本研究では主として扱った。拡散モンテカルロ法では、時間依存波動関数に含まれる真の「基底状態成分」と余分な「励起状態成分」の時間依存性の違いを巧みに用いる：各固有状態は実時間発展により振動するだけであるが、エネルギーの高い励起状態の方が基底状態よりも速く振動する。そこで、制御工学でよく行われるように、オフセットを導入し、実時間を虚時間に変換する。そして、波動関数の振幅が減衰・発散を起こさないようにオフセットを調節しながら虚時間発展を行う事で、励起状態成分の方が基底状態よりも速く減衰し、結果的には数値的厳密解である基底状態を求める事ができる。これが拡散モンテカルロ法の基本原理であり、この原理を実際に計算機で実行する為の実装方法と計算手順について詳述した。

## 第 3 章 原子・分子の高精度計算

本章では、拡散モンテカルロ法の実装段階で設けられた種々の近似によって生じる近似誤差を系統的に調べ、その実装性能を評価する事を目的としている。そこで、信頼性の高い参照値を利用できる原子・分子といった簡単な系の全エネルギーを拡散モンテカルロ法により算出した。3-1 節では拡散モンテカルロ法の実装で導入された近似を示した。それらの中でも特に精度達成において問題となるのは節固定近似である。節固定近似とは、虚時間発展による多電子波動関数の節面（零点）の変動を固定する近似であり、この近似を本質的に解決する事は非常に難しく、現在でも未解決の問題である。3-2 節では、波動関数に節が存在しない事が数理的に示されている 2 電子系の基底状態を対象として、節固定近似以外の問題の影響を調べた：2 電子系としてはヘリウム原子と水素分子を取り扱った。拡散モンテカルロ法で得られた全エネルギー値は統計誤差の範囲内で厳密解と一致し、節固定近似以外の影響は余り問題とならない事が分かった。この事は、

「節固定近似が問題にならないければ、虚時間発展により数値的厳密解が達成される」という拡散モンテカルロ法の原理が正しく実装されている事を意味する。2電子系では数値的厳密解が得られるに対して、3電子以上の多電子系では、その波動関数が節を持つ為に、拡散モンテカルロ法の実装では節固定近似を設ける必要がある。現在、一般的に用いられている固定節はハートレー・フォック計算から求めた単一スレーター行列式である。3-3節では、節固定近似が問題となる一般の場合として第二周期原子系列（中性原子とそのカチオン及びアニオン）を対象として、節固定近似の影響を系統的に調べた。ここでは、厳密解とハートレー・フォック全エネルギーの差として定義される相関エネルギー、イオン化ポテンシャル、及び電子親和力を拡散モンテカルロ法により算出し、またその結果を従来の高精度計算手法である配置間相互作用法（1電子、2電子励起）と比較した。その結果、原子系列に対する相関エネルギーは、配置間相互作用法では厳密値の70%程度しか再現されなかったのに対して、拡散モンテカルロ法では80%以上が再現されていた。イオン化ポテンシャルについては、両手法とも0.3eV以下の誤差で実験値と一致していた。一方、精度の高い結果を得る事が難しい電子親和力については、配置間相互作用法では実験値からの誤差が最大で0.5eVであったのに対して、拡散モンテカルロ法では0.1eV以下の誤差で実験値を再現していた。3-4節では、前節の原子系列に対する結果の中で比較した時、節固定近似の影響が大きかったベリリウム原子に対して固定節を改良し、節固定近似の影響を軽減させる試みを行った。その結果、得られた系の全エネルギーは厳密値と非常に良く一致し、また得られたイオン化ポテンシャルの値は、統計誤差（0.01eV）の範囲で実験値と一致していた。

#### 第4章 水素分子の化学結合

本章では、拡散モンテカルロ法による精密計算を活用し、水素分子の化学結合について電子相関効果の影響を明らかにする事が出来た。電子相関を考慮する事で生じる水素分子のエネルギー値の変化は、単に電子間斥力エネルギーを減少させるだけでなく、運動エネルギーの増加を引き起こし、また原子核間斥力エネルギーを減少させる事が分かった。更に、電子相関が電子密度に及ぼす影響は、電子密度を原子核近傍で増加させ、原子核間の中間領域で減少させる事が分かった。

#### 第5章 フント則の新解釈

本章では、拡散モンテカルロ法による高精度計算によって、フントのスピンの多重度則（フント則）に対する正しい数値的理解を得る事に初めて成功した。フント則は原子スペクトルの実験から見いだされた「同一電子配置から生じるラッセル-サunders状態（項）の中でスピンの最大の項が最もエネルギーが低くなる」という経験則である。この規則は、単に原子の基底状態に対して成り立つだけでなく、原子や分子の低励起状態でも成立し、高い汎用性を有する。その為、フント則の成立要因は量子力学に基づいて説明する事が可能であると考えられ、スレーターを始めとする多くの研究者によってその説明が試みられた。現在、フント則の解釈として広く信じられている説明は、「高スピン状態の方がパウリの排他原理によって電子同士は避けあい、電子間斥力エネルギーを得るので、その結果として高スピン状態が安定化する」というものである。しかし、本研究で行った高精度計算では、電子間斥力エネルギーは寧ろ高スピン状態の方が損して

おり、高スピン状態の安定性は、電子・原子間引力エネルギーの利得に起因する事が分かった。

## 第6章 金属内包シリコンクラスター

本研究の最終的な目標は、拡散モンテカルロ法を材料設計の分野で用いる為の研究基盤を確立する事である。本研究では、近年ナノテクノロジーの分野で注目を浴びている遷移金属を内包したシリコンクラスターのうち、 $\text{Cr@Si}_{12}$  クラスター（中性、カチオン、アニオン）を対象として、拡散モンテカルロ法により電子相関効果を調べた。各クラスターの相関エネルギーは一電子当り $-1\text{eV}$ 程度であった。一電子当りの相関エネルギーは物質系に依らずほぼ $-1\text{eV}$ 程度であると考えられており、本研究で扱ったクラスター系についても当てはまる事が分かった。また、カチオン、中性、アニオンクラスターへと、系の電子数が増加するにつれて、その絶対値は増加する事が分かった。一原子当りの結合エネルギーは、拡散モンテカルロ法により電子相関を考慮する事で $2\text{eV}$ 程度改善され、電子相関がクラスター系の安定化に大きく寄与する事が分かった。イオン化ポテンシャルと電子親和力については、拡散モンテカルロ法に比べてハートレー・フォック計算の結果は共に $1\text{eV}$ 以上過小評価している事が分かった。

## 第7章 総括

本章は本研究で得られた結果の総括を行った。

# 審査結果の要旨

本論文は、従来法に比べて精度達成の点で注目されている第一原理量子モンテカルロ法の開発・整備・評価を行い、従来よく知られた基礎問題を扱うと同時に、本手法を材料設計に応用する為の研究基盤を確立したもので、全編7章よりなる。

第1章は序論である。

第2章では、第一原理計算手法を概観し、本論文で用いる第一原理量子モンテカルロ法の原理を示し、本論文で主として扱った拡散モンテカルロ法の実装方法について詳述している。

第3章では、拡散モンテカルロ法の精度検証をする為に、原子・分子系のエネルギーを算出し、従来法や実験値との比較・評価を行っている。得られた結果は、従来法の中では精度の高い配置間相互作用法よりもさらに精度が高く、特に精密評価が難しい電子親和力を実験値に対して0.1eV以下の誤差で再現することに成功した。

第4章では、水素分子の化学結合を扱い、物性理論で基本となる化学結合を再検証している。分子形成の本質は孤立原子状態の重ね合わせで記述し得ると一般的に認識されているが、この扱いでは分子形成を適切に記述できないことを、分子形成におけるエネルギーと電子密度の変化から明らかにし、分子形成の本質は原子核近傍での電子密度の増加にある事を明らかにした。

第5章では、拡散モンテカルロ法により電子間相互作用を非常に高精度に扱う事で、フント則成立の定性的解釈は従来信じられていたものと異なる事を明らかにし、本論文はフント則の正しい数値的理解を与える事に初めて成功した。

第6章では、拡散モンテカルロ法の材料設計への応用に主眼を置き、最近注目されているCr@Si<sub>12</sub>クラスターの電子相関効果の影響を厳密に評価している。拡散モンテカルロ法で得られた一電子当りの相関エネルギー値は-1.1eVであり、また一電子当りの結合エネルギーは電子相関を考慮する事で2eVほど増加し、系の安定性に大きな寄与をすることを明らかにした。

第7章は総括である。

以上要するに、本論文は、第一原理量子モンテカルロ法による高精度計算により、化学結合とフント則という基礎問題に対して正しい理解を与える事に初めて成功したと同時に、そのような精密計算を実際の材料設計に応用する為の研究基盤を確立したもので、材料物性学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。